

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c

A 01 n, 9/12

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 o, 17/03
451, 9/12

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1806.123

Aktenzeichen: P 18 06 123.9

Anmeldetag: 30. Oktober 1968

Offenlegungstag: 4. Juni 1969

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 30. 10. 67 27. 12. 67 13. 4. 68 19. 4. 68 18. 6. 68 18. 6. 68

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 69358 83295 24528 25829 41587 41589

(54)

Bezeichnung: Bis(thioureido)benzole und ihre Metallsalze

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Nippon Soda Company, Ltd., Tokio

Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.;
von Pechmann, Dr. E.; Behrens, Dr.-Ing. D.; Patentanwälte,
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Noguchi, Teruhisa; Kohmoto, Keisuke; Yasuda, Yasushi;
Hashimoto, Sho; Kanagawa; Kato, Kinpei, Tokio; Miyazaki, Koshin;
Takiguchi, Daigaku; Toyama (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1806 123

B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

NIIPPON SODA COMPANY, LIMITED

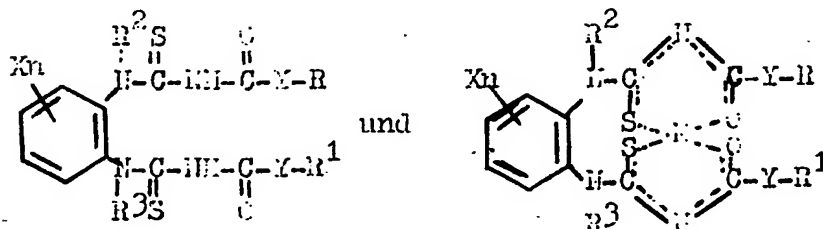
No. 4, 2-chome, Ohte-machi, Chiyoda-ku, Tokio, Japan

betreffend

Dis(thioureido)benzole und ihre Metallsalze.

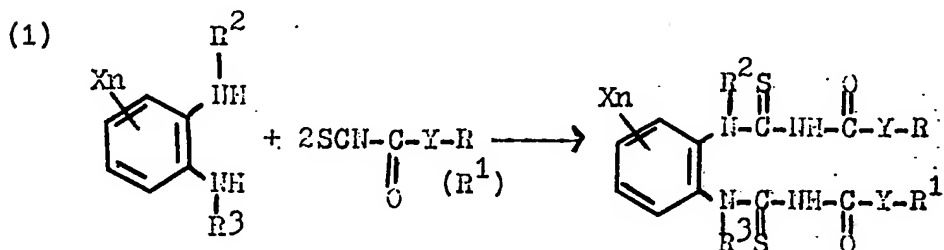
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Dis(thioureido)benzole und ihre Metallsalze, die eine ausserordentlich hohe fungicide Wirksamkeit aufweisen, sowie auf ein Verfahren zum Herstellen der neuen Verbindungen. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf fungicide Mittel, die eine oder mehrere der neuen Verbindungen als Wirkstoff enthalten und auf Verfahren zum Bekämpfen von Pilzen mit diesen fungiciden Mitteln.

Die erfindungsgemässen neuen Verbindungen werden durch die Formeln



gekennzeichnet, worin R und R^1 jeweils eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine halogen-, methoxy- oder phenylsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe oder Alkynylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls halogen-, nitro- oder methylsubstituierte Arylgruppe bedeuten, R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellen, X ein Halogenatom, eine Nitro- oder Methylgruppe bedeutet, n eine ganze Zahl von 0 - 3 ist, Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und M ein Metallatom bedeutet. Die Verbindungen sind überlegen fungicid wirksam bei verschiedenen Pflanzenkrankheiten wie Reisbrand oder -mehltau, Schwarzfleckenkrankheit (Anthraknose) der Gurken, Blattfleckenkrankheit der Zuckerrüben und Blatt-scheidenfäule des Reis. Sie zeichnen sich durch eine besonders geringe Toxizität gegenüber Säugetieren aus.

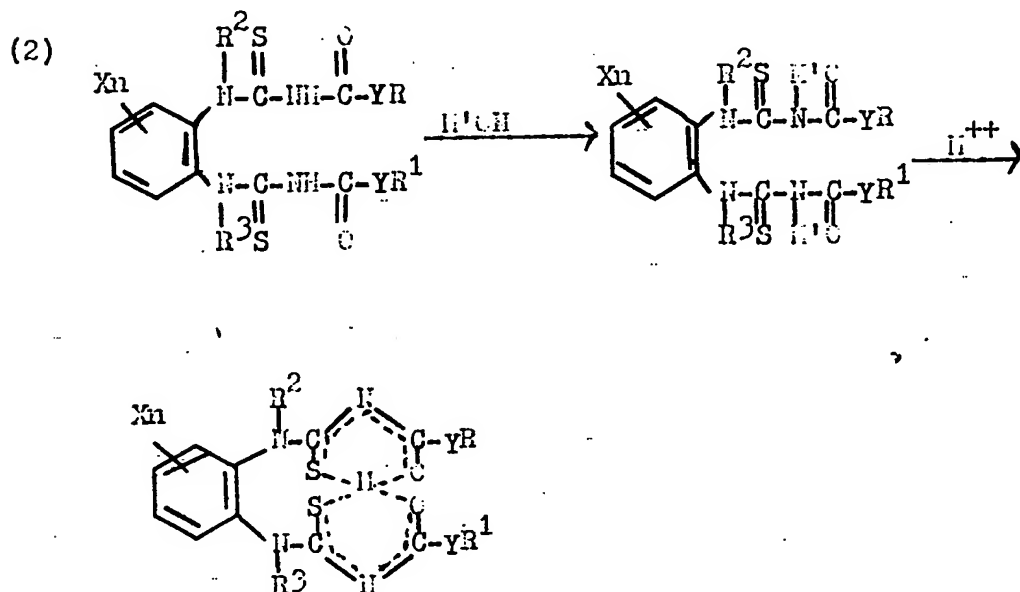
Die erfindungsgemässen Bis(thioureido)benzole werden gemäß folgender Reaktionsgleichung hergestellt



worin R , R^1 , R^2 , R^3 , X , Y und n die oben angegebene Bedeutung haben. Die Umsetzung wird in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Aceton, Methyläthylketon, Methanol, Äthanol, Dioxan, Acetonitril, Benzol oder Toluol bei einer Temperatur von 0 - 150°C, vorzugsweise von 10 - 60°C vorgenommen; die Umsetzungszeit beträgt im allgemeinen 10 min bis zu 1 Stunde, gelegentlich auch mehrere Stunden. Nach beendeter Umsetzung wird die Verbindung aus dem

Reaktionsgemisch mit Hilfe allgemein bekannter Verfahren isoliert; so wird z.B. das Reaktionsgemisch gekühlt oder in Wasser ausgegossen und die ausgefallene Verbindung abfiltriert, oder es wird das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Wenn erforderlich wird die hergestellte Verbindung durch Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus einem Lösungsmittel wie Aceton, Methanol, Äthanol oder Dioxan gereinigt.

Die Metallsalze der erfindungsgemässen Bis(thioureido)benzole werden gemäß folgender Reaktionsgleichung erhalten:



worin H' ein Alkalimetallatom und M ein Metallatom bedeutet. Die Umsetzung verläuft glatt in wässriger Lösung bei Raumtemperatur. Nach beendeter Umsetzung wird die ausgefallene Verbindung von der Lösung abgetrennt, z.B. abfiltriert und gegebenenfalls mit Wasser und heissem Aceton gewaschen. Vorzugsweise wird diese Umsetzung mit einem Sulfat oder Chlorid von Kupfer, Calcium oder Barium vorgenommen.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden, bevorzugte Ausführungsformen beschreibenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

1,2-Bis-(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol
(Verbindung 2)

59,0 g (0,54 Mol) Chlorameisensäureäthylester wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zu 54,4 g (0,56 Mol) Kaliumthiocyanat in 300 cm³ Aceton gegeben und das Gemisch auf dem Wasserbad auf 35 - 45°C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde das Äthoxycarbonylisothiocyanat enthaltende Gemisch gekühlt und unter Rühren auf einem Eiswasserbad bei einer Temperatur von 10 - 20°C gehalten. 15,5 g (0,143 Mol) o-Phenylendiamin wurden tropfenweise unter Rühren zugegeben, während das Gemisch weiterhin bei 10 - 20°C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gehalten; bei längerem Stehenlassen fielen Kristalle in großer Menge aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden.

Die Ausbeute betrug 47 g. Die Kristalle waren hellgelb, ihr Zersetzungspunkt lag bei 190 - 191°C. Durch Umkristallisation aus Aceton wurden farblose Plättchen mit Zersetzungspunkt 194°C erhalten.

Beispiel 2

5-Nitro-1,2-bis-(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)-benzol
(Verbindung 7)

19,0 g (0,175 Mol) Chlorameisensäureäthylester wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zu 18,0 g (0,185 Mol) Kaliumthiocyanat in 150 cm³ Acetonitril gegeben; das Gemisch wurde auf einem Wasserbad auf 35 - 45°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden bei einer Temperatur von 20 - 30°C 12,3 g (0,08 Mol) 5-Nitro-o-phenylen-

diamin tropfenweise zu dem das Äthoxycarbonyliso-thiocyanat enthaltenden Gemisch zugegeben und das Gemisch 1 h auf einem Dampfbad unter Rückfluss erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit etwa 500 cm³ kaltem Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde gemäß Beispiel 1 behandelt. Die Ausbeute betrug 33,0 g. Nach Umkristallisation aus Aceton wurden hellgelbe Nadeln mit Zersetzungspunkt 205 - 206°C erhalten.

Beispiel 3

1,2-Bis[M-(2'-methoxy)-äthoxycarbonyl-N'-thioureido]-7-benzol (Verbindung 11).

Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 13,8 g (0,1 Mol) 2-Methoxyäthylchloroformiat zu 10,3 g (0,11 Mol) Kaliumthiocyanat in 80 cm³ Aceton gegeben; das Gemisch wurde auf einem Wasserbad auf 40 - 45°C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 4,0 g (0,037 Mol) o-Phenylen-diamin tropfenweise dem Gemisch zugesetzt, das das erhaltene 2-(Methoxy)-äthoxycarbonyliso-thiocyanat enthielt und auf einem Eiswasserbad bei einer Temperatur von 10 - 20°C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf einem Dampfbad 1 h unter Rückfluss erwärmt. Darauf wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und in etwa 300 cm³ Wasser ausgegossen.

14,0 g des erhaltenen Niederschlags wurden aus Aceton umkristallisiert; es wurden farblose Nadeln vom Fp 170 - 171°C erhalten.

Beispiel 4

1,2-Bis(H-äthylthiocarbonyl-N'-thioureido)-benzol (Verbindung 13)

Bei Raumtemperatur und unter Rühren wurden 8,7 g (0,07 Mol) Chlorameisensäureäthylthioester zu 7,8 g (0,08 Mol) Kaliumisothiocyanat in 60 cm³ Dioxan gegeben; das Gemisch wurde

auf 35 - 40°C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 3,3 g (0,03 Mol) o-Phenylendiamin bei einer Temperatur von 10 - 20°C tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe 1 h unter Rühren bei Raumtemperatur gehalten. Darauf wurde Dioxan aus dem Gemisch abdestilliert und der Rückstand mit etwa 200 cm³ Wasser versetzt.

8 g der erhaltenen hellgelben Kristalle wurden aus Dioxan umkristallisiert; dabei wurden farblose Prismen mit Zersetzungspunkt 191 - 192°C erhalten.

Beispiel 5

Kupfersalz von 1,2-Bis-(-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)-benzol (Verbindung 26).

59 g (0,16 Mol) 1,2-Bis-(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol wurden bei etwa 20°C unter Rühren zu einer Lösung von 13 g (0,32 Mol) Ätznatron in 700 cm³ Wasser gegeben. Das Gemisch wurde 15 min lang gerührt und dann filtriert. Dem Filtrat wurden unter Rühren tropfenweise 40 g (0,16 Mol) kristallisiertes Kupfersulfat CuSO₄·5H₂O in 300 cm³ Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt und dann filtriert. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Es wurden 67,5 g Pulver erhalten. Das Pulver war dunkelgrün, sein Zersetzungspunkt lag bei 138 - 139°C. Nach dreimaligem Waschen mit 200 cm³ heissem Aceton verblieben 44,5 g dunkelgrünes Pulver, dessen Zersetzungspunkt auf 141 - 142°C angestiegen war.

Beispiel 6

Calciumsalz von 1,2-Bis-(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)-benzol (Verbindung 26)

Es wurde gemäß dem vorangegangenen Beispiel 5 gearbeitet mit der Ausnahme, daß an Stelle von 40 g (0,16 Mol)

kristallisiertem Kupfersulfat 26,5 g (0,18 Mol) kristallisiertes Calciumchlorid $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 200 cm³ Wasser eingesetzt wurde. Das erhaltene Pulver war farblos, sein Zersetzungspunkt lag bei 176 - 177°C. Nach dreimaligem Waschen mit 200 cm³ heissem Aceton wurden 60 g farbloses Pulver mit Zersetzungspunkt 178 - 180°C erhalten.

In der folgenden Tabelle I sind weitere für die vorliegende Erfindung beispielhafte Verbindungen aufgeführt. Es sind nur einige der erfindungsgemässen neuen Verbindungen, so daß die Erfindung in keiner Weise auf diese Aufstellung beschränkt ist.

Tabelle I

Tabelle I

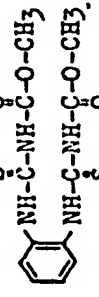
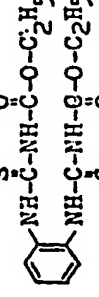
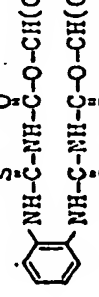
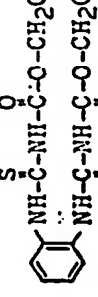
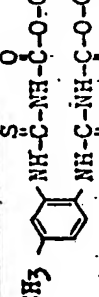
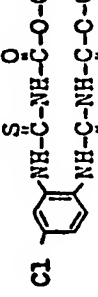
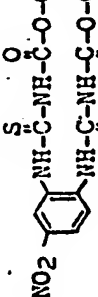
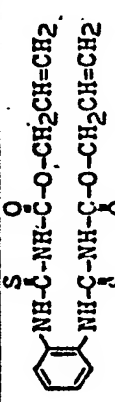
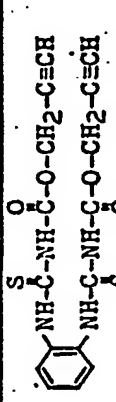
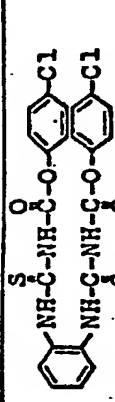
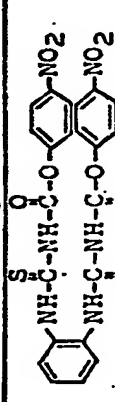
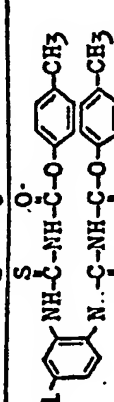

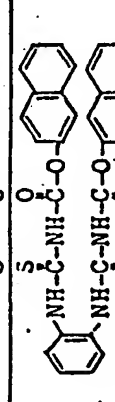
Ver- bög. Nr.	Strukturformel	Aussehen	Fp °C (d = Zers.)	Bruttoformel	Analyse		
					C%	H%	N%
1		farblose Prismen	181.5-182.5(d)	$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$	42,35 (42,10)	4,46 (4,09)	16,70 (16,35)
2		farblose Platten	195(d)	$C_{14}H_{18}N_4O_4S_2$	45,35 (45,41)	5,08 (4,85)	14,90 (15,19)
3		farbloses Pulver	205-206(d)	$C_{16}H_{22}N_4O_4S_2$	48,40 (48,24)	5,72 (5,53)	13,87 (14,07)
4		gelbliche Tafeln	197-198(d)	$C_{18}H_{26}N_4O_4S_2$	50,70 (50,70)	6,35 (6,10)	13,35 (13,15)
5		gelbliches Pulver	175-176(d)	$C_{15}H_{20}N_4O_4S_2$	46,70 (46,88)	5,32 (5,22)	14,30 (14,58)
6		gelbliches Pulver	170.5-171.5(d)	$C_{14}H_{17}ClN_4O_4S_2$	41,70 (41,53)	4,57 (4,20)	13,75 (13,84)
7		hellgelbe Platten	205-205.5(d)	$C_{14}H_{17}N_4O_4S_2$	40,20 (40,48)	4,16 (4,10)	16,70 (16,87)

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- buchs- nr.	Strukturformel	Aussehen	mp °C (d-Zers.)	Brutto- formel	C % H % N %	Analyse C % H % N %
8		hellbraune Schuppen	206-207(d)	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ S ₂	38,31 (38,27)	3,71 (3,67) 12,68 (12,75)
9		bräunliches Pulver	180-181	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ S ₂	35,53 (35,49)	3,11 (3,19) 11,91 (11,83)
10		farblose Prismen	171-172	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ S ₂	58,15 (58,30)	4,50 (4,45) 11,40 (11,33)
11		farblose Nadeln	170,5-171,5	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₆ S ₂	44,58 (44,70)	5,23 (5,12) 12,90 (13,02)
12		farblose Flatten	181-182(d)	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ S ₂	38,40 (38,25)	3,45 (3,64) 12,63 (12,75)
13		farblose Prismen	191-192(d)	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₄	41,68 (41,80)	4,38 (4,48) 13,80 (13,94)
14		farblose Nadeln	122-123,5(d)	C ₃₄ H ₅₈ N ₄ O ₂ S ₄	59,50 (59,82)	8,43 (8,50) 8,02 (8,21)

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- b. Nr.	Strukturformel	Aussehen	Tp °C (d = Zers.)	Brutto- formel	Analyse C % H % N %		
15		farblose Plättchen	166-167	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₂	48,22 (48,77)	4,59 (4,61)	14,29 (14,22)
16		hellbraune Platten	172-173(d)	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	49,36 (49,27)	3,58 (3,62)	14,42 (14,37)
17		weisses Pulver	193(d)	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ S ₂	49,42 (49,35)	2,99 (3,01)	10,51 (10,46)
18		gelbes Pulver	186(d)	C ₂₂ H ₁₆ N ₆ O ₈ S ₂	47,61 (47,48)	3,02 (2,90)	15,28 (15,10)
19		farblose Kristalle	191-192(d)	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₄ S ₂	54,51 (54,48)	3,92 (4,00)	10,60 (10,59)
20		farblose Kristalle	199-200(d)	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₄ S ₂	50,41 (50,27)	3,19 (3,30)	10,35 (10,20)
21		gelbes Pulver	191-192(d)	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ S ₂	63,60 (63,59)	4,05 (3,91)	10,06 (9,89)

909823/1170

- 11 -

Tabelle I (Fortsetzung)

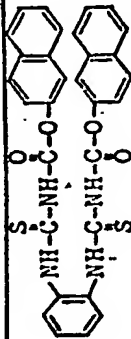
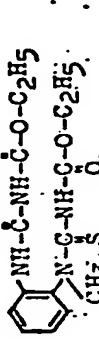
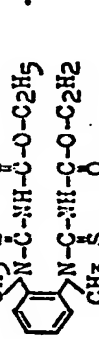
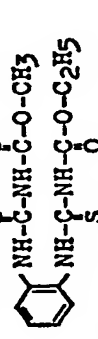
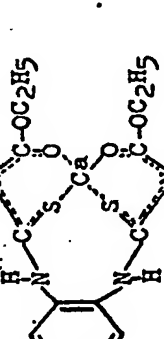
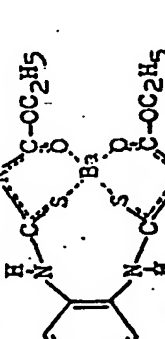
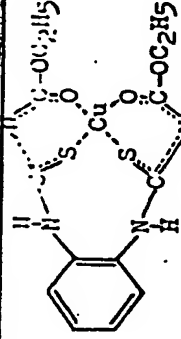
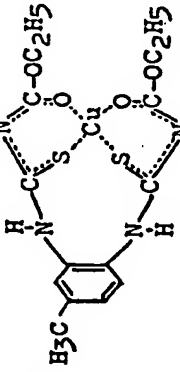
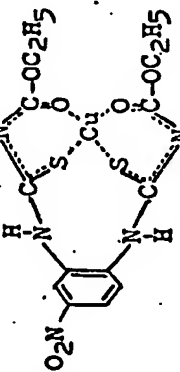
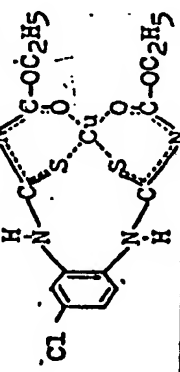
Ver- bdg. Nr.	Strukturformel	Aussehen	mp °C (d = Zers.)	Brutto- formel	C % H % N %	II %
22		gelbes Pulver	180(d)	C ₃₀ H ₂₁ N ₅ O ₆ S ₂	59,03 (58,91)	3,51 (3,46) 11,39 (11,45)
23		gelbliche Platten	176-177(d)	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂	46,91 (46,87)	5,19 (5,25) 14,53 (14,58)
24		Cl		C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄ S ₂	48,02 (48,24)	5,39 (5,57) 14,09 (14,06)
25		farblose Platten	177-178(d)	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₄ S ₂	48,65 (48,81)	4,61 (4,52) 15,58 (15,72)
26		farbloses Pulver	178-180(d)	C ₁₄ H ₁₆ CaN ₄ O ₄ S ₂	41,25 (41,21)	4,05 (3,95) 13,67 (13,73)
27		hellgelbes Pulver	>310	C ₁₄ H ₁₆ BrN ₄ O ₄ S ₂	33,35 (33,27)	7,02 (3,19) 11,21 (11,09)

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- bdg- nr.	Strukturformel	Aussehen	mp °C (d = Zers.)	Brutto- formel	C % H % N %	Anal. % C % H % N %
28		dunkelgrünes Pulver	138-139(d)	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₄ O ₄ S ₂	39,02 (38,97)	3,64 (3,74) 13,04 (12,99)
29		dunkelgrünes Pulver	158(d)	C ₁₅ H ₁₈ CuN ₄ O ₄ S ₂	40,52 (40,39)	3,99 (4,07) 12,73 (12,56)
30		dunkelgrünes Pulver	300(d)	C ₁₄ H ₁₅ CuN ₅ O ₆ S ₂	35,29 (35,25)	3,08 (3,17) 14,72 (14,68)
31		dunkelgrünes Pulver		C ₁₄ H ₁₅ ClCuN ₄ O ₄ S ₂	36,12 (36,05)	3,31 (3,24) 12,16 (12,01)

909823/1170

Die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen sind ausserordentlich fungicid wirksam und bekannten Verbindungen in dieser Hinsicht weit überlegen.

Erfindungsgemäß wurde im allgemeinen eine kleine, aber wirksame Menge der Verbindungen durch Sprühen, Eintauchen oder Stäuben oberflächlich auf Pflanzen aufgebracht, um die von Mikroben hervorgerufenen Krankheiten zu bekämpfen. Die Wirkstoffkonzentration in den erfindungsgemässen fungiciden Mitteln hängt von der Anwendungsform des insekticiden Mittels ab und ^{liegt} z.B. im Bereich von 10 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 60 Gew.-% für netzbare Pulver, 10 - 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% für emulgierbare Konzentrate und 0,5 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 5 Gew.-% bei Stäubemitteln. Je nach der Art des zum Bekämpfen von Fungi und Bakterien verwendeten Mittels können diese Hilfsstoffe oder Trägerstoffe, z.B. inerte Mineralpulver wie Ton, Talk und Diatomeenerde, Dispergiermittel wie Natriumlignosulfonat und Casein und Netzmittel wie Alkylarylsulfonate und Polyoxyäthylen-Alkylphenole zugesetzt werden. Ausserdem können die Mittel zusätzlich andere Fungicide, Insekticide, Akaricide, Wachstumsregulatoren für die Pflanzen und Düngemittel enthalten.

Die fungiciden Mittel werden durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 7

Netzbares Pulver

	Gew.-Teile
Verbindung 2	30
Natriumalkylsulfonat	5
Diatomeenerde	65

Die Bestandteile wurden miteinander vermischt und in einer Strahlpulvermühle auf Teilchengröße 10 - 20 μ zerkleinert. Bei der praktischen Anwendung wurde das feinst

vermahlene Gemisch mit Wasser zu einer Wirkstoffkonzentration von 0,01 - 0,05 % verdünnt. Die Suspension wurde durch Sprühen oder Tränken aufgebracht.

Beispiel 8

Emulgierbares Konzentrat.

	Gew.-Teile
Verbindung 23	10
Xylol	45
Cyclohexanon	39
Phenylpolyoxyäthylen	6

Die Bestandteile wurden miteinander vermischt und gelöst. Bei der praktischen Anwendung wurde die Lösung mit Wasser zu einer Wirkstoffkonzentration von 0,01 - 0,05 % verdünnt und die Suspension versprüht oder zum Tränken oder Eintauchen verwendet.

Beispiel 9

Stäubemittel

	Gew.-Teile
Verbindung 5	2
Talk	98

Die Bestandteile wurden vermischt und zu einem feinen Pulver vermahlen. Das Stäubemittel wurde im allgemeinen als Stäubepulver in einer Menge von 3 - 5 kg je 10 Ar verwendet.

Die in den Beispielen 7 - 9 genannten Emulgatoren, Netzmittel oder Dispergiermittel, Träger und Lösungsmittel sind nur beispielhaft angeführt; die Erfindung ist nicht auf die genannten Stoffe beschränkt.

Die Säugetiertytoxizität der erfindungsgemässen Verbindungen ist, wie bereits erwähnt, ausserordentlich gering.

- 15 -

909823/1170

So beträgt z.B. der LD₅₀-Wert für Mäuse der Verbindung 2 aus Tabelle I 15 000 mg/kg und der Verbindung 1 bis zu 3 000 mg/kg.

Die überlegene fungicide Wirksamkeit der erfindungsgemässen neuen Verbindungen wird durch die folgenden Versuche deutlich erläutert.

Versuch 1 Bekämpfung des Reisbrandes oder -mehltaus.

Die zu prüfende Verbindung wurde als mit Wasser verdünnte Lösung eines netzbaren Pulvers, hergestellt gemäß Beispiel 7, angewandt. In Töpfen gezogene Reispflänzchen (Wachstumsstadium 3 Blätter) wurden mit jeweils 25 cm³/Topf der Lösung des zu prüfenden Wirkstoffes besprüht. Einen Tag später wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension des Pilzes *Piricularia oryzae*, der den Reisbrand hervorruft, beimpft und 24 h in einem feuchten Raum bei etwa 100 % relativer Feuchte und 26°C gehalten. Darauf wurden die Pflanzen auf eine Gewächshausbank verbracht. 10 Tage nach den Impfen wurde die Anzahl befallener Stellen je Topf untersucht und gezählt; die Bewertung der prozentualen Bekämpfung erfolgte mit Bezug auf den Prozentsatz befallener Stellen bei unbehandelten Töpfen (Kontrollversuch). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Tabelle II

Verbindung Nr.	Wirkstoff $\bar{\sigma}$ /cm ³	befallene Stellen je Topf (Mittelwert)	Bekämpfung %	Phytoto- xizität
2	500	2,5	97,5	keine
5	300	1,0	99	"
8	500	3,5	96,5	"
9	"	0,0	100	"
11	"	12,5	87,4	"
12	"	3,0	97	"
13	"	16,0	83,8	"
14	"	1,0	99	"
15	"	4,0	96	"
16	"	0,5	99,5	"
26	"	0	100	"
27	"	0	100	"
28	"	0	100	"
Penta- chlorben- zylalkohol	"	4,0	96,0	"
(Kontroll- versuch)	-	99,5	0	-

Schwarz)

Versuch 2 Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit (Anthraknose) bei Gurken.

getopfte, bis zum 3 Blatt-Stadium gezogene Gurkenpflanzen wurden mit einer wasserverdünnten Lösung eines gemäß Beispiel 7 hergestellten netzbaren Pulvers im Verhältnis $50 \text{ cm}^3/3$ Pflanzen besprüht. 1 Tag später wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Colletotrichum lagenarium*, dem Pilz, der die Gurken-Anthraknose hervorruft, beimpft und 20 h in einem feuchten Raum bei etwa 100 % relativer Feuchte und 26°C gehalten. Darauf wurden die Pflanzen ins Gewächshaus verbracht. 7 Tage nach dem Beimpfen wurde die mittlere Anzahl befallener Stellen je Blatt ausgezählt und die prozentuale Schädlingsbekämpfung, bezogen auf die Anzahl befallener Stellen beim unbehandelten Kontrollversuch berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Verbindung Nr.	Wirkstoff g/cm^3	befallene Stellen je Topf (Mittelwert)	Bekämpfung %	Phytotoxi- zität
1	300	8,2	97,3	keine
2	"	0,0	100	"
3	"	10,5	96,7	"
26	"	0,0	100	"
27	"	0,0	100	"
28	"	0,0	100	"

Versuch 3 Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit von Zuckerrüben im freien Feld.

Dieser Versuch wurde durchgeführt, um die ^{die} Entwicklung der Blattfleckenkrankheit auf Zuckerrübenblättern hemmende Wirkung der Versuchsverbindungen durch Blattbesprühen festzustellen. Das Gesamtfeld war willkürlich in Versuchsfelder

aufgeteilt, mit 4 Doppelfeldern für jeden Versuch, wobei das einzelne Feld 25 m² groß war. Die verdünnten Sprühmittel wurden in einer einzigen Behandlung in einer Menge von 100 l/10 Ar aufgebracht, nachdem die beginnende Infektion auf den Blättern sichtbar wurde. Einen Monat nach dem Besprühen wurden die Werte für die Bekämpfung der Krankheit ermittelt, indem die befallenen Blätter von 50 - 60 auf jedem Versuchsfeld willkürlich ausgewählten Zuckerrübenpflanzen ausgezählt und das Ausmaß des Befalls nach einer Skala von 0 - 5 bewertet wurde, wobei 0 keinerlei Blattflecken bedeutet und 5 anzeigt, daß der überwiegende Teil der Blätter infolge der Krankheit abgestorben ist. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV

Netzbares Pulver	verdünnt mit H ₂ O	Befall beim Besprühen	1 Monat nach Besprühen
Erfindungsge- mäß 25 % Verbindung 2	1 : 250	0,65	0,97
Vergleich (20 % Triphenylzinn- acetat)	1 : 1 000	0,77	2,71
unbehandelt	-	0,70	4,61

Versuch 4 Bekämpfung der Blattscheidenfäule beim Reis.

Die zu prüfenden Verbindungen wurden als mit Wasser verdünnte Lösung mit netzbarer Pulver, hergestellt gemäß Beispiel 7, angewandt. Die in Töpfen bis zum 5 Blatt-Stadium gezogenen Reispflanzen (24 - 25 Pflanzen je Topf) wurden mit 25 cm³ je Topf einer Lösung der zu prüfenden Verbindung besprüht. 2 Tage später wurden die Pflanzen mit in einem Kulturmedium gezüchten Mycel des Pilzes Corticium sasaki, der die Blattscheidenfäule beim Reis hervorruft, beimpft.

Die Pflanzen wurden in einen feuchten Raum verbracht und 2 Tage bei 100 % relativer Feuchte und 25 - 30°C gehalten. Darauf wurden die Pflanzen in ein Gewächshaus gebracht. 8 Tage nach dem Beimpfen wurde in jedem Versuchstopf die Anzahl infizierter Pflanzen bestimmt und untersucht; die Werte sind mit Hilfe einer Skala angegeben, in der 0 = kein Befall; 1 = bis zu 5 befallene Pflanzen/Topf; 2 = 6 - 15 befallene Pflanzen/Topf; 3 = 16 oder mehr befallene Pflanzen/Topf. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle V zusammengefasst.

* bedeutet

Tabelle V

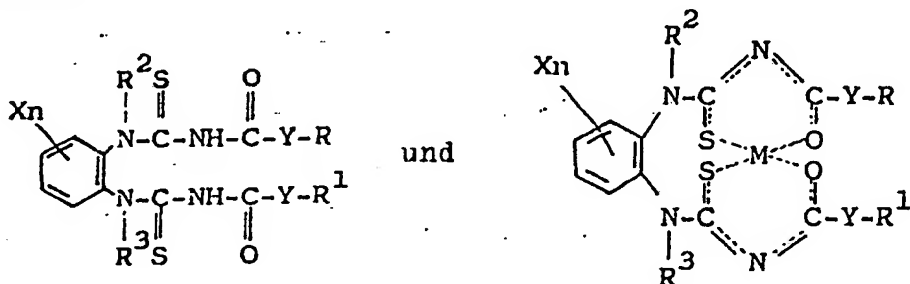
Tabelle V

Verbindung Nr.	Wirkstoff	γ/cm^3	Befall	Phytotoxizität
1		500	0,00	keine
2	"	"	0,00	"
3	"	"	0,00	"
4	"	"	0,50	"
5	"	"	0,30	"
6	"	"	0,30	"
10	"	"	0,50	"
19	"	"	1,00	"
23	"	"	0,80	"
24	"	"	0,50	"
26	"	"	0,50	"
27	"	"	0,25	"
28	"	"	0,25	"
Neo-asozin	43,3		1,00	"
	-		3,00	-

Patentansprüche

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Bis(thioureido)benzole und ihre Metallsalze der Formel.



worin R und R¹ jeweils eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine halogen-, methoxy- oder phenylsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe oder Alkynylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls halogen-, nitro- oder methylsubstituierte Arylgruppe darstellen, R² und R³ jeweils Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten, X ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder Methylgruppe darstellt, n eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und M für ein Metallatom, vorzugsweise für Kupfer, Calcium oder Barium steht.

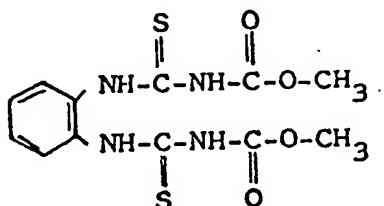
COPY

- 2 -

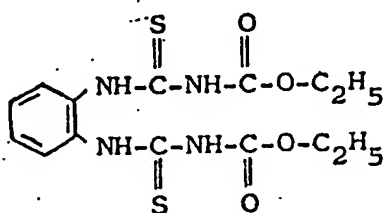
ORIGINAL INSPECTED

909823/1170

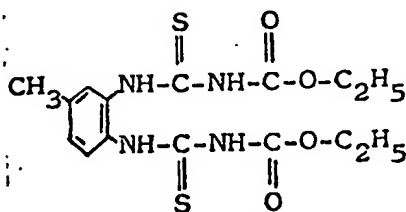
2. 1,2-Bis(N-methoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



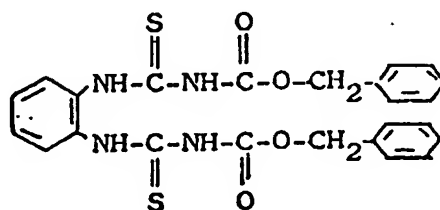
3. 1,2-Bis(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



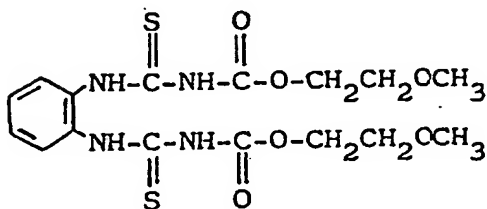
4. 5-Methyl-1,2-bis(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



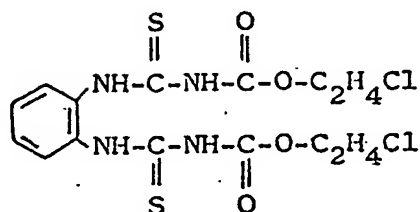
5. 1,2-Bis(N-benzyloxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



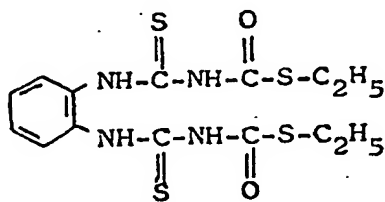
6. 1,2-Bis[N-(2'-methoxy)äthoxycarbonyl-N'-thioureido] - benzol



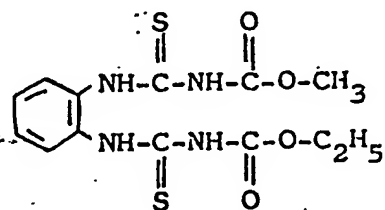
7. 1,2-Bis[N-(2'-chlor)äthoxycarbonyl-N'-thioureido] - benzol



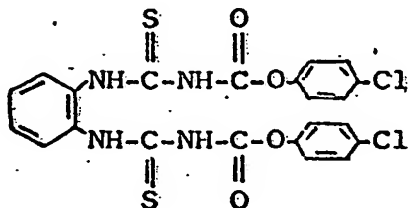
8. 1,2-Bis(N-äthylthiocarbonyl-N'-thioureido)benzol



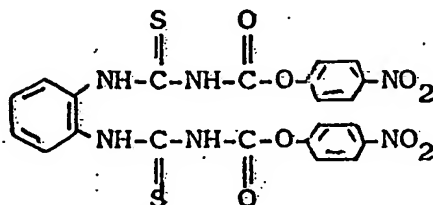
9. 1-(N-Methoxycarbonyl-N'-thioureido)-2-(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



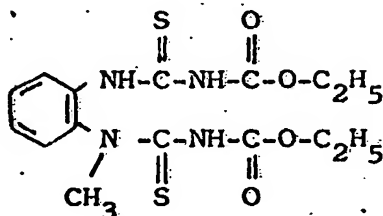
10. 1,2-Bis(N-p-chlorphoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



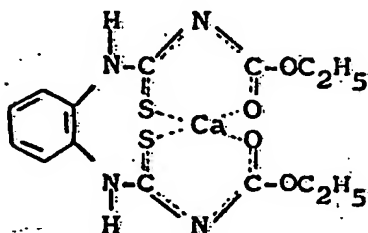
11. 1,2-Bis(N-p-nitrophoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



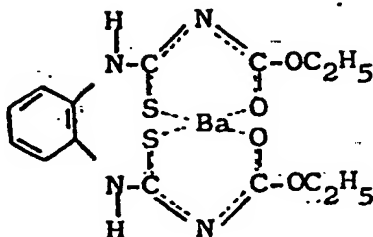
12. 1-(N-Äthoxycarbonyl-N'-thioureido)-2-(N-äthoxycarbonyl-N'-methyl-N'-thioureido)benzol



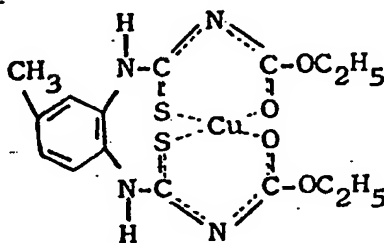
13. Calciumsalz von 1,2-Bis(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol



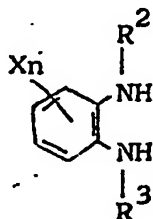
14. Bariumsatz von 1,2-Bis(N-äthoxycarbonyl-N'-thio-ureido)benzol



15. Kupfersatz von 5-Methyl-1,2-bis(N-äthoxycarbonyl-N'-thioureido)benzol

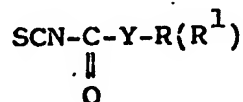


16. Verfahren zum Herstellen der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes o-Phenylendiamin der Formel



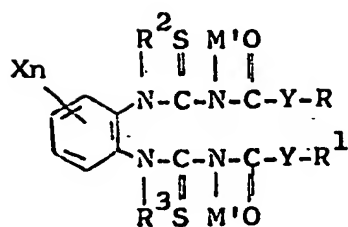
worin R^2 , R^3 und X die angegebene Bedeutung haben

mit einem Isothiocyanat der Formel



worin R, R^1 und Y die angegebene Bedeutung haben

umsetzt, worauf man gegebenenfalls das gebildete Bis(thioureido)benzol mit Alkali behandelt und das Zwischenprodukt



worin M' ein Alkalimetallatom bedeutet, mit einem Salz eines zweiwertigen Metalls umgesetzt.

17. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 15 als fungicide Mittel.